

Zur Kenntniss des Alloxans, Uramils und ihrer Methylderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

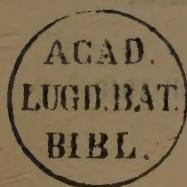
der

Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von



Josef Kartte

Niklasdorf, Kreis Grottkau.

Montag, den 11. August 1913, vormittags 11½ Uhr
in der Aula Leopoldina

Vortrag:

„Die Valenzlehre“

und Promotion.

Breslau 1913

Druck von Wilh. Gottl. Korn.

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen philo-
sophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Herr Professor Dr. **H. Biltz.**

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 1913.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit
gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des

Herrn Professor Dr. **H. Biltz**

in der Zeit vom Sommersemester 1912 bis Sommersemester 1913 im chemischen Institute der Universität Breslau ausgeführt.

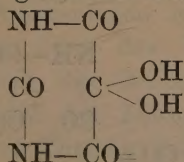
Meinem verehrten Lehrer, der mich während meines Studiums, insbesondere im gesamten Verlaufe vorliegender Untersuchungen, jederzeit freundlichst mit Rat und Hilfe unterstützt hat, sage ich an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank.

I. Teil.

Zur Kenntnis des Alloxans und seiner Methylderivate.

Allgemeiner Teil.

Das gewöhnliche, kristallisierte Alloxan enthält 4 Mol Kristallwasser, von denen es leicht drei Mol bei mehrtägigem Aufbewahren der feingepulverten Substanz im Exsikkator über Schwefelsäure verliert. Das Methylalloxan kristallisiert aus wäßriger Lösung mit 1 Mol Kristallwasser, das es auch beim Aufbewahren im Vakuumexsikkator nicht verliert, während das Dimethylalloxan von seinen 2 Mol Kristallwasser eins bei längerem Stehen im Exsikkator abgibt. Da das letzte Mol Wasser aus den drei Alloxanen sich auf keine Weise entfernen ließ, so nahm und nimmt man an, daß es im Alloxanmolekül konstitutiv gebunden ist:



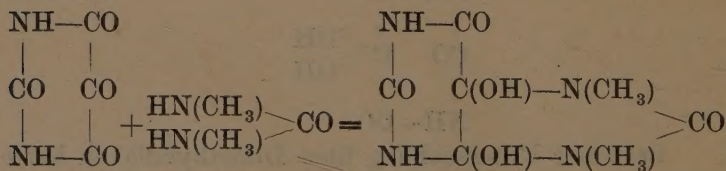
Bei einer Untersuchung über Dimethylalloxan hatte H. Biltz die Beobachtung gemacht, daß Dimethylalloxanmonohydrat leicht sein letztes Mol Wasser abgibt, wenn man es im Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe auf etwa 200—220° erhitzt. Weitere Versuche, die Herr

Dr. E. Topp auf Veranlassung von Professor H. Biltz anstellte, zeigten, daß sich auch die Monohydrate des Alloxans und Methylalloxans in die entsprechenden Anhydride überführen lassen; nur ist hierzu das Vakuum der Quecksilberluftpumpe erforderlich. Die Ausarbeitung der Darstellungsmethoden in größerem Maße und die Untersuchung dieser Stoffe wurde mir übertragen.

Die Anhydride der Alloxane sind sämtlich intensiv gelbe Körper, die sich im Vakuum, in dem sie hergestellt sind, unzersetzt sublimieren lassen. Dimethylalloxananhydrid sublimiert, wie gelegentlich gefunden wurde, auch bei Atmosphärendruck, ohne Zersetzung zu erleiden.

Die Kristalle der drei Alloxananhydride sind im hiesigen mineralogischen Institute von Herrn S. Riedel auf Veranlassung von Herrn Geh. Rat C. Hintze einer kristallographischen Untersuchung unterzogen worden, deren Ergebnisse kurz im experimentellen Teile angeführt sind.

Die Untersuchung über das Verhalten der Alloxananhydride substituierten Harnstoffen gegenüber führte leider nicht zu dem erwarteten Resultate, nämlich der Darstellung des Tri- und Tetramethylharnsäureglykols. Durch Kuppeln von Alloxanen mit substituierten Harnstoffen war es nämlich H. Biltz¹⁾ gelungen, das 9-Monomethyl- und 9-Monoäthylharnsäureglykol, das 7.9-Dimethyl- und das 7.9-Diäthylharnsäureglykol darzustellen:



Die Reaktion ging sowohl beim Zusammenschmelzen der beiden Komponenten als auch in wäßriger und in

¹⁾ H. Biltz, B. 43, 1511 ff. (1910).

Eisessiglösung vor sich. Alle Versuche, auf diese Weise das Tri- und Tetramethylharnsäureglykol zu erhalten, mißlingen. Die Abbauprodukte, die vielmehr erhalten wurden, führten zur Annahme, daß sich die zuletzt genannten Glykole primär zwar auch bilden, daß sie aber sehr unbeständig sind und sich sofort weiter umsetzen. Da nun die Vermutung nahe lag, daß die hydrolysierende Eigenschaft des Wassers diese Umsetzungen bedinge, so stand zu erwarten, daß sich bei völligem Ausschluß von Wasser die Synthese des Trimethyl- und Tetramethylharnsäureglykols aus den Alloxananhydriden und substituierten Harnstoffen ermöglichen lassen würde, zumal da aus wasserfreiem Alloxan und Dimethylharnstoff in wasserfreien Lösungsmitteln sich das 7.9-Dimethylharnsäureglykol mit ziemlich guter Ausbeute hatte darstellen lassen. Die Versuche ergaben jedoch, daß auch bei Ausschluß von Wasser aus Dimethylalloxananhydrid und Dimethylharnstoff statt des erwarteten 1.3.7.9-Tetramethylharnsäureglykols Allokaffein entsteht, wie es früher H. Biltz¹⁾ bei seinen Versuchen unter Verwendung wäßriger Lösungen immer erhalten hatte. Beim Zusammenschmelzen von Dimethylalloxananhydrid mit Dimethylharnstoff fand weitgehende Zersetzung statt.

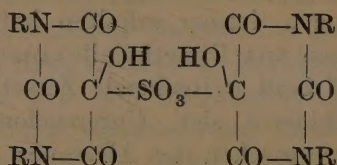
Hieran schlossen sich Untersuchungen über die Reaktionen, die zwischen den Alloxanen und schwefliger Säure stattfinden. Es war schon lange bekannt, daß die Alloxane in wäßriger Lösung durch schweflige Säure in der Hitze zu Alloxantinen reduziert werden. Bei einer Untersuchung über das Dimethylalloxan hatte H. Biltz gelegentlich die Beobachtung gemacht, daß schweflige Säure auch bei Zimmertemperatur auf eine wäßrige Lösung von Dimethylalloxan einzuwirken vermag. Das von ihm nicht näher untersuchte Reaktionsprodukt war von den Alloxantinen völlig verschieden und färbte sich bei längerem Aufbewahren im Schwefel-

¹⁾ H. Biltz, B, 43, 1602 (1910).

säureexsikkator langsam gelb. Schon F. Wöhler und J. Liebig¹⁾ hatten beim Alloxan selbst eine ähnliche Beobachtung gemacht, die Reaktion aber auch nicht weiter untersucht.

Zur Aufklärung dieses Verhaltens habe ich die Körper untersucht, die durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf wäßrige Lösungen von Alloxan, Methyl- und Dimethylalloxan entstehen.

Die Analyse dieser Stoffe machte insofern einige Schwierigkeit, als die Präparate leicht einen Überschuß von schwefliger Säure fest halten und außerdem ziemlich hygroskopisch sind, was sich beim Dimethylalloxansulfit besonders unangenehm bemerkbar macht. Die Analysenwerte ergaben immerhin, daß die Reaktion in der Weise vor sich geht, daß sich ein Molekül schwefliger Säure mit zwei Molekülen Alloxan bzw. dessen Methyl-derivaten vereinigt. Die sich hieraus ergebende Konstitutionsformel für die Verbindungen dieser Art ist folgende:



Wie die Untersuchung weiterhin ergab, kristallisieren Dimethyl- und Monomethylalloxansulfit mit je 4 Mol Kristallwasser; Alloxansulfit dagegen ist kristallwasserfrei.

Zugunsten obiger Konstitutionsformel spricht folgende Überlegung: Würde es sich bei den Alloxansulfiten um bloße Anlagerungsprodukte zweier Moleküle der Alloxananhydride an ein Mol Schwefeldioxyd handeln, so müßte man dieselben Stoffe auch aus den Alloxananhydriden mit Schwefeldioxyd unter Ausschluß von

¹⁾ F. Wöhler u. I. Liebig, Ann. d. Pharm. 26, 268; 26, 274 (1838).

Wasser bekommen. Ein diesbezüglicher Versuch, aus Dimethylalloxananhydrid und Schwefeldioxyd in wasserfreien Lösungsmitteln ein wasserfreies Anlagerungsprodukt zu erhalten, ergab, daß unter diesen Bedingungen schweflige Säure auf das Dimethylalloxananhydrid gar nicht einwirkt. Damit ist gezeigt, daß sich die Alloxansulfite nur bei Gegenwart von Wasser bilden, wie es ja auch die oben aufgeführte Konstitutionsformel verlangt.

Experimenteller Teil.

I. Die Alloxananhydride.

Alloxananhydrid.

5 g Alloxanmonohydrat, wie man es durch mehrtägiges Aufbewahren von fein zerriebenem käuflichen Alloxantetrahydrat im Schwefelsäureexsikkator erhält, wurden in einem großen Schiffchen in einem einseitig geschlossenen Rohre, das durch einen Trockenschrank führte, erhitzt. Das Rohr war mit einer U-förmigen, durch flüssige Luft gekühlten Vorlage verbunden, die ihrerseits an eine Quecksilberluftpumpe angeschlossen war. Während der Dauer der Entwässerung wurde das Vakuum im Apparat durch gelegentliches Nachpumpen konstant gehalten. Bei langsamem Erhitzen auf 210—220° ging zuerst Wasser über, und die Substanz begann sich gelb zu färben. Nach etwa einstündigem Erhitzen auf 210 bis 220° war das Alloxanmonohydrat vollständig in das Anhydrid übergegangen, welches ein tiefgelbes bis orange-farbiges Pulver darstellte und so für präparative Zwecke als Ausgangsmaterial verwandt wurde. Die Analyse eines solchen Präparates ergab:

0,1864 g Sbst.: 0,2297 g CO₂; 0,0282 g H₂O.

C₄H₂O₄N₂. Ber. C 33,81 H 1,42

Gef. C 33,61 H 1,69

Ein viel schöneres Präparat erhielt man jedoch, wenn man das Alloxananhydrid so lange erhitzte, bis es

sublimierte. Dabei setzten sich im Rohre starke Krusten glänzender Kristalle ab, die sich leicht von der Glaswand lösen ließen. Zur vollständigen Sublimation von 5 g sind etwa 5 Stunden erforderlich. Im Schiffchen bleibt alsdann nur eine Spur eines dunkel gefärbten Zersetzungsproduktes zurück.

0,1452 g Sbst.: 0,1792 g CO₂; 0,0217 g H₂O.

C₄H₂O₄N₂. Ber. C 33,81 H 1,42

Gef. C 33,66 H 1,67

Der Stoff rötete sich von 230° an und schmolz unter Zersetzung bei etwa 256°. ¹⁾ Er löste sich leicht in Wasser — in derben Stücken merklich langsam — ferner in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol und Eisessig, wenig in Chloroform, Essigester, Essigsäureanhydrid, Toluol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und gar nicht in Äther. Die sublimierten Kristalle halten sich bei Luftabschluß sehr gut, an der Luft tritt allmählich Trübung ein.

Über die Kristallform wurde festgestellt: Alloxananhydrid rhombisch; Achsenverhältnis $a : b : c = 0,9974 : 1 : 1,6841$. Beobachtete Formen: $c \{001\}$, $p \{111\}$, $n \{112\}$, $o \{113\}$, $q \{011\}$, $b \{010\}$.

Genaue optische Untersuchungen konnten nicht ausgeführt werden, da die Kristalle an der Luft zu schnell matt wurden. Beim Drehen zwischen gekreuzten Nikols wurden die nach $c \{001\}$ tafeligen Kristalle in keiner Stellung dunkel.

Monomethylalloxananhydrid.

Die Darstellung des Methylalloxananhydrides aus Methylalloxanmonohydrat gelang auf dieselbe Weise wie die des Alloxananhydrides; nur durfte bei der Entwässerung die Temperatur nicht wesentlich über 160° steigen, da das Präparat sich andernfalls zu zersetzen begann. Zur

¹⁾ Alle hier angegebenen Schmelzpunkte sind am abgekürzten Thermometer gemessen worden.

Sublimation von 5 g waren ebenfalls etwa fünf Stunden nötig.

0,1534 g Subst.: 0,2160 g CO₂; 0,0389 g H₂O.

C₅H₄O₄N₂ Ber. C 38,48 H, 2,62

Gef. C 38,40 H 2,84

Die Substanz sinterte beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen von 145° an und schmolz unter Zersetzung bei 156°. Sie erwies sich als leicht löslich in Aceton, Wasser-, Methyl- und Äthylalkohol. Eisessig, Essigsäureanhydrid, wenig in Essigester, sehr wenig oder gar nicht in Chloroform, Benzol, Petroläther und Äther.

Methylalloxananhydrid kristallisiert rhombisch. Achsenverhältnis a : b = 0,6766 : 1. Beobachtete Formen: c {001}, m {110}, b {010}. An der Luft wurden die Kristalle bald dunkler gelb bis rot. Optisches Verhalten wie beim Alloxanhydrid.

Dimethylalloxananhydrid.

Durch etwa einstündiges Erhitzen von 5 g Dimethylalloxanmonohydrat im Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe auf 210—220° wurde das Dimethylalloxananhydrid als gelb-orange gefärbte Masse erhalten. Es sublimierte bei fünfstündigem Erhitzen und allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 260° zu intensiv gelb gefärbten Kristallen, die sich in derben Krusten an der Glaswand festsetzten und schwer davon zu entfernen waren.

0,1998 g Subst.: 0,3116 g CO₂; 0,0689 g H₂O.

0,1564 g Subst.: 23,4 ccm N (18°, 735 mm)

C₆H₆O₄N₂ Ber. C 42,4 H 3,6 N 16,5

Gef. C 42,5 H 3,9 N 16,7

(Diese Analyse verdanke ich Herrn Dr. E. Topp.)

Dimethylalloxananhydrid löst sich sehr leicht in absolutem Alkohol, Aceton und — wenn auch in derberen Kristallen merklich langsam — in Wasser, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform und kaum oder gar nicht in den sonstigen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen,

mit Ausnahme der wäßrigen und alkoholischen, sind dunkler gefärbt als der feste Stoff. Im Schmelzpunktsröhrchen rötete sich die Substanz schwach bei 230° und schmolz unter Zersetzung bei 252—255°.

Dimethylalloxananhydrid kristallisiert ebenfalls rhombisch. Es ist, wie Methylalloxananhydrid, flächenarm. Beobachtete Formen: $c \{001\}$, $m \{110\}$, $b \{010\}$. Achsenverhältnis: $a : b = 0,6847 : 1$.

II. Einwirkung substituierter Harnstoffe auf Alloxananhydride.

Einwirkung von Dimethylharnstoff auf Alloxananhydrid.

Eine Lösung von 1,5 g Alloxananhydrid und 0,95 g (ber. 0,93 g für ein Mol) symmetrischem Dimethylharnstoff im 10—15 ccm absolutem Alkohol wurde 1 Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Die intensiv rot gefärbte Lösung ergab nach dem Einengen im Vakuumexsikkator eine rote, mit etwas Schmiere durchsetzte Kristallmasse, die auf Ton abgepreßt und mit Äther gewaschen wurde: 1,9 g (ber. 2,45 g) = 77 % Ausbeute. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser von 60° schmolz die Substanz bei 177°. Der Mischschmelzpunkt dieses Präparates mit dem von H. Biltz¹⁾ dargestellten 7.9-Dimethylharnsäureglykol lag bei 176°. Es hatte sich also 7.9-Dimethylharnsäureglykol gebildet:

Die Darstellung des eben genannten Glykols gelang auch bei Verwendung von wasserfreiem Eisessig als Lösungsmittel. In eine 70—80° warme Lösung von 1,5 g Alloxananhydrid in etwa 30 ccm Eisessig wurde 0,95 g Dimethylharnstoff eingetragen, wobei eine starke Rot-

¹⁾ H. Biltz, B. 43,1514 (1910).

färbung auftrat. Beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei von rosa gefärbten Kristallen, 2,3 g (ber. 2,45 g), die sich ebenfalls als 7.9-Dimethylharnsäureglykol erwiesen.

Versuche zur Darstellung des 1.3.7.9-Tetramethylharnsäure-4.5-glykols.

Eine Lösung von 1,7 g (0,01 Mol) Dimethylalloxananhydrid in 10 ccm absolutem (100 prozentigem) Alkohol wurde nach dem Erkalten mit einer ebenfalls gut abgekühlten Lösung von 0,9 g (ber. 0,88 g) wasserfreiem Dimethylharnstoff in etwa 10 ccm absolutem Alkohol versetzt. Der Dimethylharnstoff war durch längeres Erhitzen über seinen Schmelzpunkt entwässert worden. Aus der sich allmählich blutrot färbenden Lösung schieden sich beim Stehen im Exsikkator 0,9 g intensiv rot gefärbte Kristalle ab (ber. 2,6 g), die auf Ton abgepreßt wurden. Nach dem Verreiben mit Chloroform ergab das Rohprodukt 0,3 g einer noch etwas rötlich gefärbten Substanz vom Schmelzpunkt 203°. Der Mischschmelzpunkt mit dem von H. Biltz aufgeklärten Allokaffein lag bei 205°, wodurch sich die von mir erhaltene Substanz ebenfalls als Allokaffein erwies.

Ebenso ergab eine Lösung von 0,85 g Dimethylalloxananhydrid und 0,5 g Dimethylharnstoff in etwa 5 ccm wasserfreiem Chloroform nach dem Einengen im Exsikkator 1 g (ber. 1,3 g) einer dunkelroten Kristallmasse; nach dem Verreiben mit Chloroform auf Ton blieb eine fast farblose Substanz zurück, 0,4 g, die sich durch den Schmelzpunkt als Allokaffein erwies.

Eine Lösung von 0,85 g Dimethylalloxananhydrid und 0,5 g Dimethylharnstoff in 20 ccm Eisessig wurde im Exsikkator stark eingeengt. Aus der ziemlich rot gefärbten Lösung schieden sich 1,2 g schön ausgebildeter, fast farbloser Kristalle aus. (Prismen mit aufgesetzten spitzen Pyramiden.) F. P. 206°.

In eine Lösung von 0,85 g Dimethylalloxananhydrid und 0,5 g Dimethylharnstoff in etwa 30 ccm wasserfreiem Chloroform wurde bei Zimmertemperatur ein paar Minuten lang sorgfältig getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Hierbei trat eine deutliche Erwärmung auf, und die Flüssigkeit färbte sich hellgelb. Aus der Lösung schieden sich im Exsikkator 0,9 g (ber. 1,2 g) Kristalle ab, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 204° schmolzen.

Es gelang also nicht, aus wasserfreiem Dimethylalloxan und Dimethylharnstoff das 1.3.7.9-Tetramethylharnsäureglykol darzustellen. Es entstand vielmehr Allokaffein, und zwar am besten in Eisessig oder in salzsäurehaltiger Chloroformlösung.

III. Die Alloxansulfite.

Dimethylalloxansulfit.

In eine wäßrige Lösung von 2 g Dimethylalloxan in etwa 5 ccm Wasser wurde während etwa 10 Minuten ein kräftiger Strom von Schwefeldioxyd geleitet, wobei Erwärmung auftrat. Die Lösung wurde im Vakuum-exsikkator über Schwefelsäure fast bis zur Trockne eingengt. Die noch feuchte Kristallmasse wurde auf Ton abgepreßt, mit etwas Aceton und dann reichlich mit Äther gewaschen und in schwachem Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug 2 g.

0,1616 g Sbst.: 0,1666 g CO₂; 0,0652 g H₂O.

0,1609 g Sbst.: 0,1645 g CO₂; 0,0620 g H₂O.

0,1622 g Sbst.: 0,1658 g CO₂; 0,0666 g H₂O.

0,1626 g Sbst.: 15,5 ccm N (19°, 763 mm)

0,1930 g Sbst.: 0,1106 g Ba SO₄

0,2110 g	Sbst.:	0,1182 g	Ba	SO ₄	
0,1455 g	Sbst.:	0,0800 g	Ba	SO ₄	
C ₁₂ H ₁₄ O ₁₁ N ₄ S, 4 H ₂ O.					
Ber. C	29,1	H	4,5	N	11,3 S 6,5
Gef. C	28,1	H	4,5	N	11,0 S 7,9
	27,9		4,3		7,7
	27,9		4,6		7,6. ¹⁾

Dimethylalloxansulfid löste sich leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Aceton und Essigester, noch weniger in Benzol, Chloroform und Eisessig und kaum in Äther. Aus sehr wenig Wasser kristallisierte es in dünnen Prismen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen trat bei etwa 75° unter reichlicher Abgabe von Schwefeldioxyd Zersetzung ein. Der Rückstand wurde bei höherer Temperatur wieder fest, färbte sich bei 110° gelb, bei 180° rot und schmolz unter Zersetzung bei 270—272°, bestand jetzt also zweifellos aus Dimethylalloxananhydrid. Das farblose Präparat wird bei längerem Stehen im Vakuum-exsikkator unter Abgabe von Schwefeldioxyd gelblich; das bei mehrwöchentlichem Aufbewahren im Exsikkator entstehende schwefelgelbe Produkt ist im wesentlichen ein Gemisch von Dimethylalloxananhydrid und Dimethylalloxanmonohydrat.

Zur Prüfung, ob Schwefeldioxyd auf Dimethylalloxan bei Abwesenheit von Wasser reagiert, wurde in eine Lösung von Dimethylalloxananhydrid in wasserfreiem Chloroform unter peinlichstem Ausschluß von Wasser Schwefeldioxyd bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich die Lösung ein wenig aufhellte. Dann wurde sie in demselben Fraktionierkölbchen, in dem sie her-

¹⁾ Die Schwefelbestimmungen sind mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt. Dabei verfuhr man am zweckmäßigsten so, daß man die wäßrige Lösung der Substanz mit ein paar Tropfen schwefelsäurefreiem Brom versetzte und nach etwa einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade die Schwefelsäure mit heißer Chlorbariumlösung fällte. Diese Methode erwies sich bei allen Alloxansulfiten als brauchbar.

gestellt war, unter Druckverminderung und unter fortwährendem Durchleiten von Schwefeldioxyd bei gewöhnlicher Temperatur eingeengt. Der zurückbleibende tief gelb gefärbte, syrupöse Rückstand erstarrte allmählich kristallinisch; er enthielt keinen Schwefel und erwies sich als Dimethylalloxananhydrid.

Es gelang nicht, ein salzsaures Salz des Dimethylalloxans zu fassen. In eine Lösung von Dimethylalloxananhydrid in wasserfreiem Chloroform wurde sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet, wobei die orange Farbe der Lösung in Hellgelb überging. Unter fortwährendem Durchleiten von Chlorwasserstoff wurde das Lösungsmittel unter Druckverminderung bei Zimmertemperatur weggedunstet; der orange gefärbte, syrupöse Rückstand wurde schließlich fest und erwies sich als Dimethylalloxananhydrid.

Auch beim Leiten von trockenem Salzsäuregas über feingepulvertes Dimethylalloxananhydrid wurde keine Reaktion beobachtet, selbst nicht beim Erhitzen des Dimethylalloxananhydrides bis zu seinem Schmelzpunkte. Hierbei sublimierte das Dimethylalloxananhydrid und setzte sich an den kälteren Teilen des Glases in flockigen, sattgelben Blättchen ab.

Monomethylalloxansulfit.

Auf analoge Weise wurde durch Sättigen einer wäßrigen Lösung von Methylalloxan mit Schwefeldioxyd das Monomethylalloxansulfit $C_{10}H_{10}O_{11}N_4S$, 4 H_2O erhalten. Diese Verbindung hielt regelmäßig überschüssige schweflige Säure fest, sodaß die Analyse zunächst zu viel Schwefel ergab. Diese konnte zum größten Teile dadurch entfernt werden, daß eine wäßrige Lösung des Rohproduktes im Vakuumexsikkator eingeengt wurde, nach dessen Öffnen deutlich das abgespaltene Schwefeldioxyd zu riechen war. Nach dem Trocknen auf Ton wurde

die Operation wiederholt, bis kein Schwefeldioxyd mehr abgegeben wurde; ein solches Präparat wurde analysiert.

0,1606 g Sbst.: 0,1462 g CO₂; 0,0528 g H₂O.

0,1492 g Sbst.: 15,1 cem N (20°, 758 mm)

0,1918 g Sbst.: 0,1164 g Ba SO₄

C₁₀ H₁₀ O₁₁ N₄S, H₂O.

Ber. C 25,7 H 3,9 N 12,0 S 6,9

Gef. C 24,8 H 3,7 N 11,6 S 8,3

Methylalloxananhydrid löste sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, Methylalkohol, Essigsäureanhydrid und Eisessig, weniger in Essigester und Chloroform, gar nicht in Äther. Aus Wasser kristallisierte es in sehr kleinen Prismen, die sich am Ende meißelförmig zu einer leicht abgeschrägten Endkante verjüngten. Die Substanz färbte sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bei etwa 110° gelb und schmolz bei 148—150°. Methylalloxananhydrid schmilzt bei etwa 156°.

Alloxansulfit.

Aus Alloxan und Schwefeldioxyd wurde in der beschriebenen Weise das Alloxansulfit gewonnen. Es wurde nach dem Abpressen auf Ton und Waschen mit wenig Alkohol und Äther im Vakuumexsikkator getrocknet und sofort analysiert. Es erwies sich als kristallwasserfrei.

0,1592 g Sbst.: 0,1476 g CO₂; 0,0341 g H₂O.

0,1415 g Sbst.: 19,2 cem N (20°, 758 mm)

0,1968 g Sbst.: 0,1218 g Ba SO₄

0,2050 g Sbst.: 0,1292 g Ba SO₄

C₈ H₆ O₁₁ N₄S.

Ber. C 26,2 H 1,7 N 15,3 S 8,8

Gef. C 25,3 H 2,4 N 15,5 S 8,6; 8,7

Der Stoff löste sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, Methylalkohol und Essigsäureanhydrid, weniger in Essigester und kaum in Eisessig, Chloroform und Äther. Er kristallisierte aus Wasser in Blättchen von

rhombischem Habitus. Der Körper schäumte beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bei 184° auf, ohne jedoch vollständig zu schmelzen.

Beim Eindunsten einer wäßrigen Lösung im Exsikkator bis zur Trockne wurde schweflige Säure nicht abgegeben, wie folgende Analyse des so erhaltenen Produktes zeigte:

0,1579 g Sbst.: 0,0981 g Ba SO₄

C₈H₆O₁₁N₄S. Ber. S 8,8 Gef. S 8,6

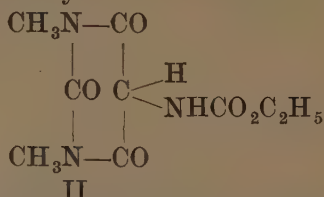
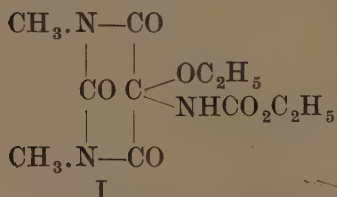
II. Teil.

Abkömmlinge des Uramils und Methyluramils.

Allgemeiner Teil.

Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit einer Reihe von Derivaten des Uramils und Methyluramils, die insofern ein gewisses Interesse bieten, als sie in naher Beziehung zu Stoffen stehen, die Herr Dr. K. Strufe¹⁾ durch den Abbau des Theophyllins fand.

Herr Dr. K. Strufe hatte durch Chlorieren von Theophyllin in einem Alkohol-Chloroformgemisch einen Körper erhalten, der sich bei der Untersuchung als ein Derivat des 1.3-Dimethyluramils, nämlich als 5-Äthoxy-1.3-Dimethyluramil-7-karbonsäureäthylester (Formel I) erwies, und zwar konnte die Konstitution dieses Körpers dadurch bewiesen werden, daß er mit gewöhnlicher Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,5) zum 1.3-Dimethyluramil-7-karbonsäureäthylester (Formel II) reduziert wurde, und daß sich letzterer seinerseits mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure zum 1.3-Dimethyluramil verseifen ließ.



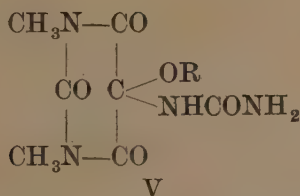
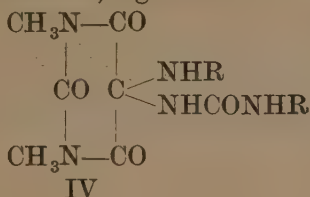
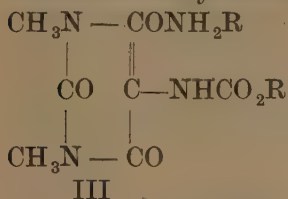
Ein völlig einwandfreier Beweis wurde durch die Synthese erbracht. Es gelang Herrn Dr. K. Strufe nämlich,

¹⁾ K. Strufe, Diss. Breslau 1912.

denselben Körper, den er durch Abbau des Theophyllins erhalten hatte, auch durch Aufbau aus dem 1.3-Dimethyluramil herzustellen.

Er erhielt aus 1.3-Dimethyluramil mit Chlorkohlensäureäthylester den 1.3.-Dimethyluramil-7-karbonsäureäthylester, in welchem sich mit Chlor und Alkohol das Wasserstoffatom in Stellung 5 gegen $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ersetzen ließ. Der auf diese Weise gewonnene 5-Äthoxy-1.3-dimethyluramil-7-karbonsäureäthylester war identisch mit dem ersten Abbauprodukte des Theophyllins.

Hieran schlossen sich die Untersuchungen über das Verhalten dieser Stoffe gegen Ammoniak und primäre Amine. Einfach verhielten sich dabei die 1.3-Dimethyluramil-7-karbonsäureester, die mit einem Mol Ammoniak oder Amin in Salze übergingen. (Formel III) Bei den 5-Alkoxy-1.3-dimethyluramil-7-karbonsäureestern aber zeigte es sich, daß sie beim Erhitzen mit Aminen im geschlossenen Rohr die in Stellung 5 und 7 befindlichen Oxalkylgruppen gegen Alkylaminogruppen austauschten unter Bildung von 5-Alkylamino-1.3-dimethyluramil-7-karbonsäurealkylamiden (Formel IV) vgl. Seite 27.



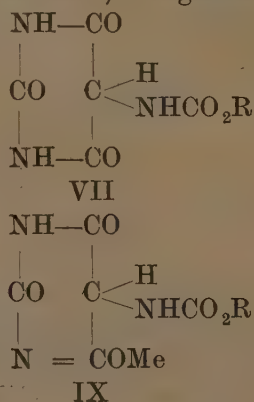
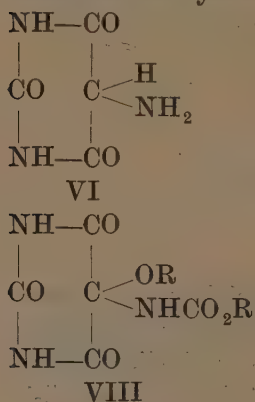
Sonderbarerweise wirkte Ammoniak unter diesen Bedingungen nur auf ein Oxalkyl ein, und zwar wie nachgewiesen werden konnte, auf das in Stellung 7 befindliche, wodurch ein 5-Alkoxy-1.3-dimethyluramil-7-

karbonsäureamid (Formel V) entstand. Körper von letzterem Typus wurden auch erhalten, wenn man die Amine auf die Ester bei gewöhnlicher Temperatur einwirken ließ.

Es war nun interessant, zu untersuchen, ob sich in ähnlicher Weise auch vom Uramil und Methyluramil die entsprechenden Körper gewinnen lassen würden. Ein Abbau der Harnsäure ähnlich dem des Theophyllins gelang mir nicht. Dagegen zeigte es sich, daß sich die Körper aus Uramil und 1-Methyluramil leicht durch Synthese gewinnen lassen. Die hierbei erhaltenen Resultate stimmen im allgemeinen mit den beim 1,3-Dimethyluramil gefundenen Tatsachen überein; es zeigen sich jedoch in mancher Hinsicht, besonders bei der Einwirkung von Aminen auf die in Stellung 5 alkoxylierten Ester des Uramils und 1-Methyluramils, ziemlich große Unterschiede, die im folgenden besonders hervorgehoben sind.

Zur bequemerer Gewinnung der Ausgangsmaterialien, also des Uramils und Methyluramils, wurden einige Darstellungsmethoden ausgearbeitet, über welche im experimentellen Teile näheres gesagt ist.

Durch Kuppeln von Uramil (Formel VI) mit Chlorkohlensäureestern wurden die Uramil-7-karbonsäurealkylester (Formel VII) erhalten, die durch Chlorieren in Äthyl- bzw. Methylalkohol in die 5-Alkoxy-uramil-7-karbonsäurealkylester (Formel VIII) übergeführt wurden.



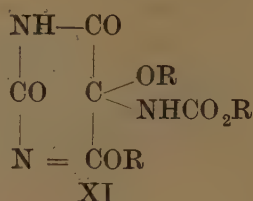
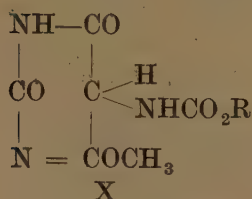
Letztere lassen sich mit Jodwasserstoff der Dichte 1,5 zu den entsprechenden Uramil-7-karbonsäureestern reduzieren, während sie mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure Uramil zurückergeben.

Die Uramil-7-karbonsäurealkylester haben Säureeigenschaften und bilden beständige Salze. Daß wir es hierbei mit einer ziemlich starken Säure zu tun haben, zeigt die geringe Neigung des Ammoniumsalzes zur Hydrolyse. Erst nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen desselben mit Wasser konnte das Eintreten der Hydrolyse durch Auftreten von Ammoniak im Destillate festgestellt werden. Auch reagierte die wäßrige Lösung eines durch Umkristallisieren gereinigten Präparates völlig neutral.

Den Salzen, die sich von den 1.3-Dimethyluramilkarbonsäureestern ableiten, hatte Herr Dr. K. Strufe die Formel III gegeben, welche besagt, daß bei der Salzbildung das in Stellung 5 befindliche Wasserstoffatom in das am Nachbarkohlenstoffatom sitzende Sauerstoffatom wandert unter Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Für die von mir dargestellten Salze der Uramil- bzw. Methyluramilkarbonsäureester (über letztere berichte ich weiter unten) kommt neben dieser Formulierung noch die Formel IX in Betracht, bei welcher ein Imidowasserstoffatom seinen Platz verläßt und sich eine Stickstoffkohlenstoff-Doppelbindung bildet.

Daß in der Tat den von mir dargestellten Salzen eine von diesen beiden Formeln zugesprochen werden muß, konnte folgendermaßen gezeigt werden: Aus dem Silbersalz des Uramil-7-karbonsäureäthylesters wurde durch Erhitzen mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr ein Methylderivat erhalten. Dieses lieferte bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure Uramil. Wäre das Methyl in Stellung 1 eingetreten, so hätte sich bei der Reduktion 1-Methyluramil ergeben müssen; wenn das Methyl am Kohlenstoff 5 oder am Stickstoff in 7 gestanden hätte — letzteres ist nicht sehr wahr-

scheinlich, aber immerhin denkbar — so hätte man mit Jodwasserstoff 5- bzw. 7-Methyluramil erhalten müssen. Da aber, wie gesagt, Uramil entstand, muß das Methyl an die in 4 oder 6 stehenden Sauerstoffatome getreten sein. (Formel X)



In derselben Weise ließ sich auch ein Methylderivat des 1-Methyluramil-7-karbonsäureäthylesters darstellen. Sonderbarerweise ergaben die Versuche, die Herr Dr. K. Strufe inzwischen angestellt hat, daß sich aus dem Silbersalz der 1.3-Dimethyluramil-7-karbonsäureester kein Methyläther gewinnen läßt, die Reaktion hier vielmehr ganz anders verläuft.

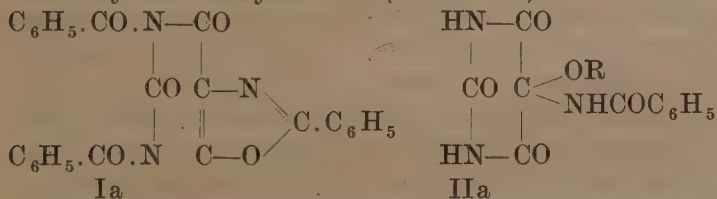
Dieses verschiedene Verhalten der Silbersalze der Karbonsäureester des 1.3-Dimethyluramils einerseits und des Uramils und 1-Methyluramils andererseits legt nun die Vermutung nahe, daß die Salzbildung bei den Karbonsäureestern der letzten beiden Uramile nicht in derselben Weise vor sich geht, wie bei denen des 1.3-Dimethyluramils. Da für die Salze der 1.3-Dimethyluramil-7-karbonsäureester lediglich die Formel III in Betracht kommt, so ist es wahrscheinlich, daß den Salzen der anderen beiden Uramilkarbonsäureester die Formel IX entspricht. Zu beachten ist allerdings, daß sich bei dieser Formulierung von Uramilkarbonsäureestern Salze mit zwei einwertigen Metallatomen und daraus sich Dimethyläther ableiten lassen müßten. Erhalten wurden aber nur Monoderivate.

Die Versuche, aus dem Uramil-7karbonsäureäthylester zur Pseudoharnsäure zu kommen, schlugen fehl. Selbst

bei eintägigem Stehen mit flüssigem Ammoniak entstand nur das Ammoniumsalz des Ausgangskörpers.

Wesentlich anders als die 5-Alkoxy-1.3-dimethyl-uramil-7-karbonsäureester verhielten sich meine 5-Alkoxy-uramil-7-karbonsäureester gegen Ammoniak und Amine. Während in jenen Körpern, je nach den Bedingungen, eine oder beide im Molekül vorhandenen Oxalkyle durch Amido- bzw. Alkylamidogruppen ersetzt wurden, beobachtete ich, daß eine tiefergehende Einwirkung von Aminen auf die 5-Alkoxy-uramil-7-karbonsäureester in der Kälte gar nicht stattfand, sondern daß sich einfach salzartige Anlagerungsprodukte von Aminen an die Ausgangskörper bildeten, denen vielleicht die Formel IX zukommt. Daß es sich hierbei tatsächlich nur um Salzbildung handelt, geht daraus hervor, daß die Stoffe mit Mineralsäuren leicht das angelagerte Ammoniak oder Amin verloren und die 5-Alkoxy-uramil-7-karbonsäurealkylester zurücklieferten.

Schließlich wurde noch das Verhalten des Uramils gegenüber Benzoylchlorid untersucht. Die Versuche, das Uramil nach der für organische Basen üblichen Methode mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung zu benzoylieren, ergaben negative Resultate. Das Uramil blieb dabei unverändert. Durch dreistündiges Kochen mit einem großen Überschuß an Benzoylchlorid ging das Uramil allmählich in Lösung und es entstand ein 1.3-Dibenzoyl-7-benzenyluramil: (Formel Ia)



Dieses konnte mit Natronlauge in der üblichen Methode verseift werden, wobei neben Benzoësäure das Benzenyluramil entstand. Aus ihm entstanden beim Chlorieren in Äthyl- bzw. Methylalkohol 5-Alkoxy-7-benzoyluramile

(Formel IIa), die mit Jodwasserstoffsäure zu Uramil reduziert werden konnten.

Eine weitere Reihe von Versuchen befaßt sich, wie eingangs erwähnt wurde, mit der Darstellung von Derivaten des 1-Methyluramils.

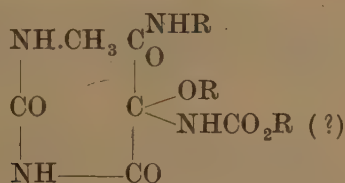
Wie beim Uramil ließen sich auch hier die 1-Methyluramil-7-karbonsäureester und die 5-Alkoxy-1-methyluramil-7-karbonsäureester in entsprechender Weise leicht gewinnen.

Die 1-Methyluramil-7-karbonsäureester erwiesen sich in Übereinstimmung mit den früher gefundenen Tatsachen als einbasische Säuren und bildeten Salze, von denen eine Reihe dargestellt und analysiert wurden. Aus dem Silbersalz des 1-Methyluramil-7-karbonsäureäthylesters wurde, wie schon erwähnt, ein Methyläther erhalten, der bei der Reduktion mit Jodwasserstoff 1-Methyluramil lieferte, wie zu erwarten war.

Eine ganz eigenartige Reaktion wurde aber bei milder Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf den 5-Äthoxy-1-methyluramil-7-karbonsäureäthylester beobachtet. Ich erhielt nämlich dabei Produkte, die sich vom Ausgangskörper durch ein Mehr von Ammoniak bzw. Methylamin unterschieden. Es waren dies aber keine bloßen Anlagerungsprodukte; denn sie blieben selbst bei längerem Kochen mit Salzsäure unverändert.

Der aus 5-Äthoxy-1-methyluramil-7-karbonsäureäthylester durch Einwirkung von Ammoniak entstandene Körper zeigte ein seltsames Verhalten bei der Spaltung mit Alkalilaugen. Hierbei gab er nämlich wesentlich Methylamin ab, dessen platinchlorwasserstoffsäures Salz in sechsseitigen, öfters spießig ausgebildeten Blättchen kristallisierte, die für diesen Stoff charakteristisch sind. Diese zeigten, wie zum Vergleiche herangezogenes Methylammoniumplatinchlorid, in polarisiertem Lichte Doppelbrechung, welche besonders gut bei den lang ausgebildeten Kristallen beobachtet werden konnte.

Wegen dieses eigenartigen Verhaltens des eben-
genannten Körpers wäre anzunehmen, daß bei der Ein-
wirkung von Aminen auf 5-Alkoxy-1-methyluramil-7-
karbonsäurealkylester vielleicht eine Aufspaltung des
Ringes zwischen 1—6 stattfindet, wobei vielleicht ein
Körper von folgender Formel entsteht:



Die Reaktion ist nicht weiter untersucht worden.
Sie legt aber den Gedanken nahe, daß das Entstehen
der Umsetzungsprodukte aus Aminen und 5-Alkoxy-
dimethyluramil-karbonsäureestern (Seite 21) komplizier-
ter verläuft, als bisher angenommen wurde, und daß
den Umsetzungsprodukten andere Konstitutionsformeln
zuzuschreiben sind. Zur Aufklärung dieser Frage sind
noch weitere Untersuchungen nötig.

Experimenteller Teil.

1. Abkömmlinge des Uramils.

Darstellung von Uramil.

Uramil wurde zuerst nach der von F. Wöhler und J. Liebig¹⁾ angegebenen Methode aus Alloxan dargestellt. Da diese Vorschriften in der Literatur sehr knapp beschrieben sind, so seien hier die Vorschriften mitgeteilt, nach denen mir die Darstellung des Uramils sehr gut gelang:

I. Uramil aus käuflichem Alloxan.

Das zur Darstellung des Uramils nötige Ammoniumsulfid wurde auf folgende Weise bereitet: 500 g wäßrige, konzentrierte Ammoniaklösung wurde unter guter Kühlung mit Schwefeldioxyd gesättigt. Das dadurch entstandene Ammoniumbisulfid wurde durch Zugabe von 500 g konzentrierter Ammoniaklösung in das Neutralsalz übergeführt, und das überschüssige Ammoniak mit Kohlensäure neutralisiert. Auf diese Weise erhielt man eine mit derben Kristallen stark durchsetzte Flüssigkeit. Vor dem Abwägen wurde sie zum Herstellen einer gleichmäßigen Mischung jedesmal tüchtig durchgeschüttelt.

Von dieser Masse wurden 300 g mit einer heißen Lösung von 100 g Alloxantetrahydrat in 400 ccm Wasser versetzt. Bei einstündigem Erhitzen auf dem Wasser-

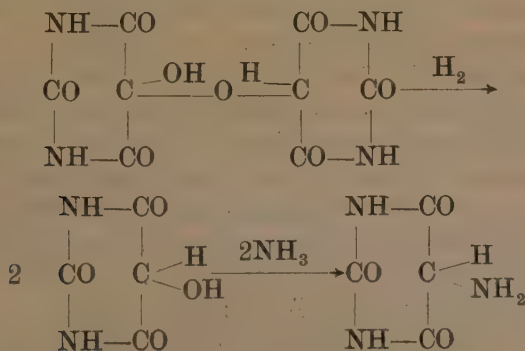
¹⁾ F. Wöhler u. J. Liebig, Ann. d. Pharm. 26, 274; 26, 310 (1838).

bade schied sich thionursaures Ammonium als dichter Brei von rechteckigen Blättchen ab. Nach dem Erkalten wurde es abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

Zur Überführung in Uramil wurde eine heiße Lösung von 1 Teil thionursaurem Ammonium in etwa 20 Teilen heißem Wasser mit etwa $\frac{1}{3}$ des Volumens heißer, konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei sich sofort das Uramil in feinen Prismen abzuscheiden begann. Die Reaktion war nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beendet. Das Uramil wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit viel Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 66 g (ber. 66,8 g); also quantitativ.

II. Uramil aus Alloxantin über Dialursäure.

Inzwischen war es Herrn Dr. P. Damm¹⁾ gelungen, im Anschluß an Arbeiten von O. Piloty²⁾ und W. Techow³⁾ substituierte Uramile aus Alloxantinen über Dialursäure herzustellen. Die Versuche, auch das gewöhnliche Uramil auf diese Weise zu gewinnen, lieferten ganz brauchbare Resultate. Der Reaktionsverlauf ist folgender:



¹⁾ P. Damm, Diss. Breslau 1913.

²⁾ O. Piloty, A. 333, 64 (1904).

³⁾ W. Techow, B. 27, 3082 (1894).

Bei diesen Versuchen wurde die beste Ausbeute erzielt, wenn man die Dialursäure isolierte. 20 g feingepulvertes Alloxantin wurden mit 15—20 ccm Wasser zu einem dicken Brei angerührt und durch allmähliche Zugabe von 100 g $3\frac{1}{2}$ prozentigem Natriumamalgam reduziert, wobei eine allzu starke Erwärmung durch Kühlung mit Wasser vermieden wurde. Ein Festwerden des Breies wurde durch zeitweiliges Zugeben von wenig Wasser verhindert. Schließlich wurde vom abgeschiedenen Quecksilber abgegossen und mit möglichst wenig Wasser nachgewaschen. Die breiige Masse, die aus dem Natriumsalze der Dialursäure bestand, wurde in möglichst wenig heißer Salzsäure (1 Teil konz. Säure auf 1 Teil Wasser) gelöst. Aus dem Filtrate schieden sich beim Stehen in Eis 15,3 g (ber. 18,3 g) Dialursäure ab.

Zur Umwandlung in Uramil wurden 10 g Dialursäure in etwa 25 ccm heißem Wasser gelöst und mit 20 g einer Ammoniumkarbonat-acetatlösung versetzt, die durch Versetzen von 20 g konzentrierter Ammoniaklösung mit 7 g Eisessig und Neutralisieren mit Kohlendioxyd hergestellt war, und die etwa gleiche Gewichtsteile an Karbonat und Acetat enthielt. Der entstandene Brei von dialursaurem Ammonium wurde unter Zugabe von etwas Wasser 1—2 Minuten aufgekocht. Beim Ansäuern mit Salzsäure entstand eine Lösung, aus der bald das Uramil ausfiel: 8,5 g (ber. 10 g); also 85 % der berechneten Menge. Da man das Alloxantin aus roher Harnsäure mit 80 % der berechneten Ausbeute gewinnt, daraus die Dialursäure mit etwa 84 % und aus letzterer das Uramil mit etwa 85 % der jeweilig berechneten Ausbeute, so liefern 100 g rohe Harnsäure auf diese Weise 50 g Uramil.

Die Darstellung von Uramil ohne Isolierung der Dialursäure gelang auf 2 Arten:

a) Der Brei von dialursaurem Natrium, den man, wie oben beschrieben, durch Reduktion von 20 g Alloxantin mit Natriumamalgam erhält, wird mit Essigsäure schwach angesäuert und mit 20 g Ammoniumkarbonat-acetatlösung

kurz aufgeköcht. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure fallen aus der Lösung 11 g Uramil aus (61 %).

100 g rohe Harnsäure ergeben nach dieser Methode 42 g Uramil.

b) 20 g feingepulvertes Alloxantin wurden in 30 g der Ammoniumkarbonat-acetatlösung suspendiert und mit 100 g Natriumamalgam reduziert. Der hierbei entstehende Brei wurde, wie oben, weiterbehandelt und lieferte 10 g Uramil, das stark rot gefärbt war. Nach dieser Vorschrift ergeben sich aus 100 g roher Harnsäure 39 g Uramil (= 46 %).

III. Uramil aus Harnsäure direkt.

Da bei größerem Bedarf an Uramil die zuerst beschriebene Darstellung desselben aus käufli. Alloxan ziemlich kostspielig ist, und die letzteren Methoden, die von Harnsäure über Alloxantin und Dialursäure zum Uramil führen, recht langwierig sind und sich zur Darstellung in größerem Maße nicht eignen, so wurde der Versuch gemacht, Uramil direkt aus Harnsäure nach der Vorschrift von C. Matignon¹⁾ zu gewinnen. Dieser verfährt folgendermaßen:

Er neutralisiert die salpetersaure Alloxanlösung, die er durch Eintragen von Harnsäure in Salpetersäure erhält, mit Ammoniumkarbonat. Beim Erhitzen dieser Lösung mit Ammoniumsulfidlösung, die mit Ammoniumkarbonat übersättigt ist, erhält er das thionursaure Ammonium in fast quantitativer Ausbeute.

Mehrfache Versuche, auf diese Weise Uramil zu erhalten, mißlangen, bis ich durch geringe, scheinbar unwesentliche Abänderungen dieser Methode doch die Bedingungen fand, unter denen Uramil sicher erhalten werden kann.

¹⁾ C. Matignon. Ann. chim. phys. [6] 28, 312 (1893).

Nach der Vorschrift von E. Fischer¹⁾ wurden Portionen von je 30 g roher Harnsäure mit je 80 g Wasser und 60 g konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,4) versetzt und durch allmähliches Eintragen von je 8 g feingepulvertem Kaliumchlorat oxydiert. Die Oxydation nahm $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden in Anspruch. Von ihrer sorgfältigen Ausführung hängt die Ausbeute wesentlich ab. Durch Erwärmen oder Abkühlen wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches immer zwischen 30 und 40° gehalten. Je 4 Portionen, die zusammen 120 g Harnsäure entsprachen, wurden von nun ab gemeinsam weiter verarbeitet. Es wurde filtriert und durch die stark dunkel gefärbte Lösung zur Entfernung des Chlors 1 bis 1½ Stunden lang ein kräftiger Luftstrom gesaugt. Nach dem Versetzen mit 180 g Ammoniumsulfitbrei wurde zur Lösung solange feingepulvertes Ammoniumkarbonat zugegeben, bis keine Kohlensäure mehr entwich. Die neutralisierte Lösung wurde nun mit 200 g Ammoniumsulfitbrei 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei schied sich allmählich das thionursäure Ammonium in prächtigen, fast farblosen Blättchen ab. Es wurde nach der unter I. gegebenen Vorschrift weiter behandelt und lieferte 77 g Uramil (74 %). 100 g rohe Harnsäure liefern also 62,5 g Uramil; die Ausbeute aus der gleichen Menge reiner Harnsäure beträgt 81 % (= 69 g Uramil).

Dieses Verfahren empfiehlt sich zur Gewinnung von Uramil in erster Linie.

Das Uramil erwies sich in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Aus viel Wasser kristallisierte es in schmalen Prismen, die sich bei etwa 310—320° unter Schwarzfärbung zersetzten. Die Reinigung gelang am besten durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen des Filtrates mit Salzsäure; hierbei schied es sich allerdings anscheinend amorph ab.

¹⁾ E. Fischer, A. 215, ^f310 (1892).

Darstellung von Uramil-7-karbonsäurealkylestern.

Uramil-7-karbonsäureäthylester.

5 g Uramil (1 Mol) wurden in 53 ccm 2 n Natronlauge (3 Mol) bei Zimmertemperatur gelöst. Hierbei färbte sich die Lösung violett, und es trat ein schwacher Geruch nach Ammoniak auf. Dann wurde die Lösung unter starkem Schütteln allmählich mit 6 g (ber. 3,5 g für ein Mol) Chlorkohlensäureäthylester versetzt. Das ausgeschiedene Natriumsalz des Uramil-7-karbonsäureäthylesters wurde nach einstündigem Stehen durch Zugeben von konz. Salzsäure bis zur sauren Reaktion zersetzt. Aus der zunächst entstandenen Lösung kristallisierte bald der Ester aus und wurde nach zweistündigem Stehen auf Eis abgesaugt: Ausbeute 7 g (ber. 7,5 g) also 93 %. Aus einer Lösung von 3 g in 120 ccm heißem Wasser schieden sich beim Erkalten lange, schmale, oft durch Pyramiden abgedachte Prismen ab (1,7 g). Die Mutterlauge ergab nach dem Einkochen weitere 0,8 g.

0,1731 g Sbst.: 0,2456 g CO₂; 0,0695 g H₂O.

C₇H₉O₅N₃ Ber. C 39,05 H 4,23

Gef. C 38,70 H 4,49

Der Stoff schmolz unter geringer Rötung bei 228° und löste sich nur mäßig in Wasser (Löslichkeit in heißem Wasser etwa 2,5) und Alkohol, noch weniger in Eisessig, Aceton, Essigsäureanhydrid, Toluol, Xylol, Benzol, gar nicht in Essigester, Chloroform und Äther.

Ammoniumsalz: Eine Lösung von 1 g Uramil-7-karbonsäureäthylester in etwa 20 ccm konzentrierter Ammoniaklösung wurde unter Absaugen der Dämpfe über freier Flamme auf etwa ein Drittel eingekocht. Beim Erkalten schied sich das Ammoniumsalz in feinen, seidenartig glänzenden Prismen ab: 0,9 g (ber. 1,07). Es schmolz nach dem Umkristallisieren aus Wasser unter

vollkommener Zersetzung und Schwarzfärbung bei 290—300°.

0,1524 g Sbst.: 32,15 cm N (22°, 763 mm)

$C_7H_{12}O_5N_4$ Ber. N 24,12. Gef. N 24,50

Eine Lösung von 0,5 g dieses Salzes in 20 ccm Wasser, die vollkommen neutral reagierte, wurde gekocht und die Dämpfe in einer Vorlage aufgefangen, in welcher sich ein Streifen rotes Lackmuspapier befand. Erst nach etwa ½stündigem Kochen begann sich das Lackmuspapier zu bläuen.

Methylammoniumsalz: Eine Lösung von 1 g Uramil-7-karbonsäureäthylester in etwa 80 ccm absolutem Alkohol wurde mit 2 g 33 prozentiger, alkoholischer Methylaminlösung versetzt. Alsbald fiel das Salz in äußerst feinen Kristallen (scheinbar Nadeln) aus. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol-Äther gewaschen und ohne weitere Reinigung analysiert. Ausbeute 1 g (ber. 1,1 g).

0,1101 g Sbst.: 22,8 cbm N (20°, 753 mm)

$C_8H_{14}O_5N_4$ Ber. N 23,6. Gef. N 23,9.

Silbersalz: Da sich das Silbersalz aus dem Uramil-7-karbonsäure-äthylester direkt schwer gewinnen ließ, so ging ich vom Ammoniumsalze aus. Eine kalte Lösung von 1 g Ammoniumsalz in etwa 10 ccm Wasser wurde mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 g Silbernitrat (ber. 0,739 g) versetzt. Alsbald fiel das Silbersalz als weißer, käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag aus; schließlich gestand die Flüssigkeit zu einem dicken Brei. Die Fällung wurde durch Zusatz von etwas absolutem Alkohol vollständig. Nach einstündigem Stehen unter Lichtabschluß wurde abgesaugt, mit Alkohol-Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute: 1,1 g (ber. 1,5 g). Das Präparat war fast rein weiß.

0,1952 g Sbst.: 0,0655 g Ag.

$C_7H_8O_5N_2Ag$ Ber. Ag 33,51. Gef. 33,60.

Kaliumsalz: 0,5 g Uramil-7-karbonsäureäthylester wurden in etwa 40 ccm absolutem Alkohol gelöst, und 2 ccm 50prozentige Kalilauge dazugegeben. Hierbei fiel das Kaliumsalz als feines Pulver aus. Es wurde nach dem Absaugen mit viel Alkohol, schließlich mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet:

0,5 g (ber. 0,6 g).

0,2065 g Subst.: 0,0737 g K_2SO_4

$C_7H_8O_5N_3K$. Ber. K. 15,44 Gef. 16,02

Uramil-7-karbonsäuremethylester.

Die Synthese dieses Stoffes gestaltete sich wie die des Äthylesters. Aus einer Lösung von 5 g Uramil in 53 ccm 2 n Natronlauge und 5 g Chlorkohlensäuremethylester wurden 6,6 g (ber. 7 g) des Methylesters als Rohprodukt erhalten. Aus einer Lösung von 2 g in 30 g heißem Wasser schied sich der Ester in langen, schmalen Prismen mit rechtwinklig ansetzender Endfläche ab (1,5 g). Die Mutterlauge ergab nach dem Einkochen noch 0,2 g.

0,1874 g Subst.: 0,2465 g CO_2 ; 0,0612 g H_2O .

$C_6H_7O_5N_3$. Ber. C 35,80 H 3,52

Gef. C 35,87 H 3,65

Die Substanz schmolz bei 237—238° unter geringer Zersetzung und löste sich mäßig leicht in Wasser (Löslichkeit in heißem Wasser etwa 7), weniger in Alkohol und Methylalkohol, gar nicht in Chloroform und Äther.

Darstellung von 5-Alkoxyuramil-7-karbonsäurealkylestern.

5-Äthoxyuramil-7-carbonsäureäthylester.

In eine Suspension von 3 g feingepulvertem rohen Uramil-7-karbonsäureäthylester in etwa 30 ccm absolutem Alkohol wurde etwa 2—3 Minuten lang kräftig

Chlor eingeleitet, wobei eine allzu starke Erwärmung durch Kühlen mit Wasser verhindert wurde. Der Ester ging bis auf einige gröbere Stückchen in Lösung. Aus dem auf dem Wasserbade stark eingeeengten Filtrate schied sich beim Erkalten der 5-Äthoxyuramil-7-karbonsäureäthylester in langen, durch Pyramiden abgedachten Prismen ab. Ausbeute: 3,2 g (ber. 3,6 g) = 89 %.

0,1692 g Sbst.: 0,2595 g CO₂; 0,0807 g H₂O

C₉H₁₃O₆N₃. Ber. C 41,67 H 5,07

Gef. C 41,83 H 5,34

Die Substanz schmolz nach dem Umkristallisieren aus Wasser, wobei prächtige, bis 1 cm lange Kristalle erhalten wurden, bei 198—199° unter geringer Zersetzung. Sie löste sich sehr leicht in Äthylalkohol, Methylalkohol, Wasser, Aceton und Essigester, leicht in Eisessig, Essigsäureanhydrid, wenig in Chloroform, Toluol und gar nicht in Äther.

5-Methoxyuramil-7-karbonsäureäthylester.

Die Darstellung dieses Stoffes gestaltete sich analog. 2 g Uramil-7-karbonsäureäthylester ergaben nach dem Chlorieren in 25 ccm Methylalkohol 2,2 g (ber. 2,3 g) 5-Methoxyuramil-7-karbonsäureäthylester. Der Körper kristallisierte aus Wasser in schmalen Prismen mit mehreren schräg angesetzten Endflächen und schmolz unter geringer Zersetzung bei 210°.

0,1737 g Sbst.: 0,2488 g CO₂; 0,0717 g H₂O.

C₈H₁₁O₆N₃. Ber. C 39,16 H 4,53

Gef. C 39,06 H 4,62

Die Substanz löste sich sehr leicht in Wasser, Äthylalkohol, Methylalkohol, Eisessig und Essigester, wenig in Chloroform, gar nicht in Äther.

5-Äthoxyuramil-7-karbonsäuremethylester.

Dieser Stoff wurde durch Chlorieren von 2 g Uramil-7-karbonsäuremethylester in 30 ccm absolutem Alkohol

mit einer Ausbeute von 2,2 g (ber. 2,45 g) erhalten. Er kristallisierte aus Wasser in derben Prismen mit aufgesetzten Pyramiden und schmolz fast unzersetzt bei 215°.

0,1473 g Subst.:	0,2122 g CO ₂ ;	0,0629 g H ₂ O.
C ₈ H ₁₁ O ₆ N ₃ .	Ber. C 39,16	H 4,53
	Gef. C 39,29	H 4,78

Der Stoff löste sich leicht in Äthylalkohol, Wasser, (Löslichkeit bei Siedetemperatur etwa 7) Aceton, weniger in Essigester, Eisessig, kaum oder gar nicht in Chloroform und Äther.

5-Methoxyuramil-7-karbonsäuremethylester.

2 g Uramil-7-karbonsäuremethylester ergaben nach dem Chlorieren in 25 ccm Methylalkohol 2,1 g (ber. 2,38 g) des gewünschten Produktes.

0,1648 g Subst.:	0,2198 g CO ₂ ;	0,0619 g H ₂ O
C ₇ H ₉ O ₆ N ₃	Ber. C 36,35	H 3,93
	Gef. C 36,38	H 4,20

Die Substanz kristallisierte aus Wasser in Rhomboëdern, die oft verzwillingt waren, und schmolz bei 212°. Sie löste sich leicht in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig, wenig in Essigester und Aceton, gar nicht in Chloroform und Äther.

Versuche zur Darstellung der Pseudoharnsäure aus Uramil-7-karbonsäureäthylester.

Der Uramil-7-karbonsäureäthylester ergab, wie schon oben mitgeteilt ist, bei der Behandlung mit Ammoniak in wäßriger Lösung das Ammoniumsalz; das gleiche Salz wurde auch in alkoholischer Lösung erhalten.

Durch dreistündiges Erhitzen von 1 g Uramil-7-karbonsäureäthylester mit 10 ccm konz. wäßriger Ammoniaklösung in der Bombe auf Wasserbadtemperatur wurde ebenfalls das Ammoniumsalz erhalten: Ausbeute 1 g.

Selbst bei 24stündigem Stehenlassen von 1 g Ester mit flüssigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre wurde nur das Ammoniumsalz (1 g) erhalten.

1 g feingepulvertes Ammoniumsalz des Uramil-7-karbonsäureäthylesters wurde in einem großen Schiffchen in einem Rohre mittels eines Trockenschrankes langsam erhitzt, und dabei ein langsamer Strom von trockenem Ammoniak darübergeleitet. Eine Reaktion trat nicht ein, selbst dann nicht, wenn die Temperatur bis auf die Zersetzungstemperatur des Ammoniumsalzes ($290-300^{\circ}$) gesteigert wurde. Die nunmehr schwarze Substanz wurde mit Wasser aufgenommen. Aus dem Filtrate konnte jedoch durch Ansäuern mit Salzsäure keine Pseudoharnsäure gewonnen werden.

1 g Uramil-7-karbonsäureäthylester wurde in einem großen Reagierrohre mit feinerriebenem Ammoniumkarbonat bis zum Sublimieren des Ammoniumkarbonates erhitzt. Die wäßrige Lösung der schwachrosa gefärbten Schmelze blieb nach dem Ansäuern mit Salzsäure vollkommen klar. Durch Einkochen konnten 0,5 g des Esters wiedergewonnen werden.

Ebensowenig konnte durch Zusammenschmelzen des Uramil-7-karbonsäureäthylesters mit Ammoniumacetat oder saurem oxalsaurem Ammonium Pseudoharnsäure gewonnen werden. Aus diesen Schmelzen gelang es nicht, den Ausgangsstoff wieder zurückzuerhalten.

Einwirkung von Aminen auf die 5-Alkoxyuramil-7-karbonsäurealkylester.

Äthylammoniumsalz des 5-Methoxyuramil-7-karbonsäureäthylesters.

Eine kalte Lösung von 2 g 5-Methoxyuramil-7-karbonsäureäthylester in etwa 15 ccm absolutem Alkohol wurde mit 2,5 g alkoholischer Äthylaminlösung (= 0,83 g Äthyl-

amin, ber. 0,37 g) versetzt, wobei eine geringe Erwärmung auftrat. Nach teilweisem Verdunsten des Lösungsmittels im Exsikkator fiel das Äthylammoniumsalz als amorphe, gallertartige Substanz aus; 1,1 g (ber. 2,3 g). Durch weiteres Einengen im Exsikkator wurden noch 0,55 g erhalten. Dieses Salz, wie das im folgenden beschriebene Methylammoniumsalz ließen sich nicht umkristallisieren; aus den in Betracht kommenden Lösungsmitteln fielen sie immergallertartig aus; aus Wasser konnten sie nur nach dem vollständigen Verdunsten im Vakuumexsikkator als glasige Massen wiedererhalten werden. Es wurden daher die Rohprodukte nach dem Abpressen auf Ton und Trocknen im Exsikkator analysiert.

0,1321 g Subst.: 0,1997 g CO₂; 0,0812 g H₂O.

0,1361 g Subst.: 23,2 ccm N (19°, 755 mm)

C₁₀H₁₈O₆N₄ Ber. C 41,35 H 6,25 N 19,31

Gef. C 41,23 H 6,88 N 19,79

Die Substanz schmolz bei 168—170° unter Blasenbildung und geringer Zersetzung. Sie löste sich leicht in Wasser und Eisessig, weniger in Alkohol, Essigester, Chloroform, gar nicht in Benzol, Toluol, Ligroin und Äther.

Die Lösung von 0,3 g dieses Salzes in 5 ccm heißer Salzsäure gab nach teilweisem Einengen im Exsikkator etwa 0,1 g 5-Methoxyuramil-7-karbonsäureäthylester in dünnen, abgedachten Prismen vom Schmelzpunkte 206°.

Methylammoniumsalz des 5-Äthoxyuramil-7-karbonsäureäthylesters.

Eine kalte Lösung von 2 g 5-Äthoxyuramil-7-karbonsäureäthylester in 15 ccm absolutem Alkohol wurde mit 3 g alkoholischer 33prozentiger Methylaminlösung (= 1 g Methylamin, ber. 0,25 g) versetzt. Bald begann sich das Methylammoniumsalz als feines Pulver abzuscheiden. Ausbeute 1,9 g (ber. 2,2 g).

0,1322 g Subst.: 0,1985 g CO₂; 0,0735 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₆N₄ Ber. C 41,35 H 6,25

Gef. C 40,95 H 6,22

Die Substanz löste sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, gar nicht in Benzol und Äther. Sie schmolz unter Blasenbildung und teilweiser Zersetzung bei 155°.

Die Spaltung von 0,5 g des Methyllummoniumsalzes mit etwa 5 ccm warmer Salzsäure ergab 0,3 g 5-Äthoxyuramil-7-karbonsäureäthylester, der in feinen, am Ende durch Pyramiden abgedachten Prismen vom Schmelzpunkte 194° auskristallisierte.

Durch dreistündiges Erhitzen von 2 g 5-Äthoxyuramil-7-karbonsäureäthylester mit 5 g 33prozentiger alkoholischer Methyllummoniumlösung im Bombenrohr auf Wasserbadtemperatur wurde 0,3 g eines Körpers erhalten, der aus Alkohol in unregelmäßigen sechseckigen Tafeln ausfiel und bei 185° schmolz.

0,1431 g Subst.: 0,2239 g CO₂; 0,0812 g H₂O.

0,1473 g Subst.: 0,2291 g CO₂; 0,0884 g H₂O.

0,1154 g Subst.: 29,0 ccm N (18°, 750 mm)

0,0784 g Subst.: 19,2 ccm N (18°, 763 mm)

0,0728 g Subst.: 17,7 ccm N (18°, 763 mm)

Gef. C 42,67 H 6,35 N 28,7

42,42 6,72 28,8

28,6.

Die Analysen, die mit Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt wurden, ergaben keinen Aufschluß über die Formel und Konstitution des entstandenen Körpers.

Ammoniumsalz des 5-Äthoxyuramil-7-karbonsäureäthylesters.

In eine Suspension von 5 g feingepulvertem 5-Äthoxyuramil-7-karbonsäureäthylester in etwa 50 ccm absolutem Alkohol wurde bei Zimmertemperatur Ammoniak bis

zur völligen Lösung eingeleitet, was etwa 1—2 Minuten dauerte. Die Lösung wurde über freier Flamme stark eingedampft und im Exsikkator bis zur Trockne eingengt. Der schwach rosafarbene, etwas klebrige Kristallrückstand wurde aus wenig Wasser umkristallisiert: drusenförmig angeordnete Prismen mit spitzen Pyramiden. F. P. unscharf bei 152—155°.

0,1641 g Sbst.: 0,2369 g CO₂; 0,0895 g H₂O.

C₉H₁₆O₆N₄ Ber. C 39,11 H 5,84

Gef. C 39,37 H 6,10

Die Substanz löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Essigester, schwer in Benzol, Chloroform, gar nicht in Äther.

Durch Spaltung mit verdünnter Salzsäure konnten aus 0,5 g des Ammoniumsalzes 0,3 g 5-Äthoxyuramil-7-karbonsäureäthylester vom Schmelzpunkt 190° erhalten werden.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Uramil-7-karbonsäure-alkylester und auf 5-Alkoxyuramil-7-karbonsäure-alkylester.

Spaltung des Uramil-7-karbonsäureäthylesters mit Jodwasserstoff.

2 g Uramil-7-karbonsäureäthylester wurden mit 10 g Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,96), die durch etwas Jodphosphonium entfärbt war, auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine farblose Lösung entstand. Nach dem Abdampfen des Jodwasserstoffes im Vakuum fielen aus dem Rückstand prächtige Rhomboëder (wahrscheinlich das jodwasserstoffsäure Salz des Uramils) aus, die beim Berühren mit Alkohol oder Wasser sofort zu amorphem Uramil zerfielen. Dieser Vorgang konnte besonders gut unter dem Mikroskope beobachtet werden. Ausbeute 1,2 g (ber. 1,3 g). Das Uramil wurde identifiziert durch seinen Zersetzungspunkt, der oberhalb 300° lag, ferner durch

seine geringe Löslichkeit in sämtlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Natronlauge, aus der es beim Ansäuern die feines, weißes Pulver ausfiel.

Reduktion von 5-Methoxyuramil-7-karbonsäure-äthylester mit konz. Jodwasserstoffsäure.

2 g 5-Methoxyuramil-7-karbonsäureäthylester wurden mit 10 g konz. Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,96) unter zeitweisem Zusatz von etwas Jodphosphonium auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine farblose Lösung entstand. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodwasserstoffs im Vakuum blieben Rhomboëder zurück, die beim Übergießen mit Wasser 1,1 g (= 85 % der berechneten Menge) Uramil lieferten. Nach dem Auflösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure zersetzte es sich bei etwa 310°.

0,0987 g Sbst.: 25,1 ccm N (20°, 761 mm)

$C_4H_5O_3N_3$. Ber. N 29,4 Gef. 29,7.

Reduktion des 5 Äthoxyuramil-7-karbonsäuremethylesters mit weniger starker Jodwasserstoffsäure.

2 g 5-Äthoxyuramil-7-karbonsäuremethylester wurden mit 10 g Jodwasserstoff (Dichte 1,5) in der eben beschriebenen Weise reduziert. Schon während der Operation fiel der Uramil-7-karbonsäureäthylester in langen, schmalen Prismen vom Schmelzpunkt 228° aus. Ausbeute: 1,4 g (ber. 1,6 g).

Methylderivat des Uramil-7-karbonsäureäthylesters.

5 g feingepulvertes Silbersalz des Uramil-7-karbonsäureäthylesters wurden mit 20 g Jodmethyl im Bombenrohre 4 Stunden lang auf Wasserbadtemperatur erhitzt.

Nach dem Öffnen der Bombe wurde das überschüssige Jodmethyl durch Einhängen des Rohres in ein siedendes Wasserbad verjagt, der Inhalt mit absolutem Alkohol herausgespült und mehrmals mit demselben Lösungsmittel ausgekocht. Das etwas gelb gefärbte Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingengt und schließlich im Vakuum-exsikkator bis zur Trockne eingedampft. Ausbeute: 5,7 g (ber. 7,1 g) = 80 %. Das Produkt kristallisierte aus Wasser oder Alkohol in lanzettartigen Kristallen, die bei 224° schmolzen.

0,1488 g Sbst.: 0,2270 g CO₂; 0,0681 g H₂O.

0,1463 g Sbst.: 0,2244 g CO₂; 0,0650 g H₂O.

0,0876 g Sbst.: 14,1 ccm N (20°, 764 mm)

C₈H₁₁O₅N₃. Ber. C 41,92 H 4,83 N 18,35

Gef. C 41,62 H 5,12 N 18,85

41,83 4,97.

Der Stoff löste sich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol, Aceton, Essigsäureanhydrid, schwer oder gar nicht in Essigester, Chloroform, Äther.

Reduktion des Methylderivates mit Jodwasserstoffsäure.

0,5 g des Methylderivates wurden mit etwa 5 g konz. Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,96) unter Zusatz von etwas Jodphosphonium auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der schließlich entstandenen Lösung schieden sich nach dem Einengen im Vakuum Rhomboëder ab, die beim Übergießen mit Alkohol zu Uramil zerfielen. Ausbeute: 0,25 g (ber. 0,3 g). Dieses wurde in Natronlauge gelöst, mit Salzsäure gefällt und analysiert. Es zersetzte sich oberhalb 300°.

0,0766 g Sbst.: 19,5 ccm N (22°, 767 mm)

C₄H₅O₃N₃. Ber. N 29,37 Gef. N 29,73.

Verseifung des Methylderivates.

0,5 g feingepulvertes Methylderivat des Uramil-7-karbonsäureäthylesters wurden in etwa 5 ccm konz.

Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur gelöst, wobei eine geringe Rotfärbung auftrat. Beim Einengen der Lösung im Exsikkator blieben 0,5 g eines schwach rosa gefärbten Körpers zurück, der sich bei etwa 250° schwarz färbte, ohne vollständig zu schmelzen, und sich als Ammoniumsalz des Uramil-7-karbonsäureäthylesters erwies.

0,5 g dieses Salzes wurden in etwa 3 ccm heißer Salzsäure gelöst. Aus dem Filtrate schieden sich beim Erkalten feine Prismen, teilweise mit abgedachten Enden, ab (0,4 g), die bei 229° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Uramil-7-karbonsäureäthylester ergab keine Erniedrigung.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Uramil.

1.3-Dibenzoyl-7-benzenyluramil.

5 g Uramil wurden mit 100 ccm Benzoylchlorid etwa 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die hierbei entstehende tief dunkel gefärbte Lösung wurde nach dem Filtrieren durch Asbest im Vakuum auf etwa ein Drittel ihres Volumens eingekocht und unter Eiskühlung mit etwa 200 ccm absolutem Alkohol versetzt. Es schied sich ein dunkel gefärbtes Ölab, das bald zu einer orange gefärbten kristallinischen Masse erstarrte. Nach zweistündigem Stehen in Eis wurde abgesaugt: Ausbeute 12g (ber. 15,4g) = 78 % der Theorie.

Die Substanz löste sich leicht in Toluol, Ligroin, Benzol und Chloroform, weniger in Eisessig, Essigester, Aceton, Essigsäureanhydrid, schwer in Alkohol, gar nicht in Wasser. Durch Umkristallisieren aus Essigester unter Zusatz von Tierkohle wurden fast farblose, lange, schmale Prismen gewonnen. F. P. 186°.

0,1622 g Sbst.: 0,4084 g CO₂; 0,0526 g H₂O.

0,1256 g Sbst.: 10,9 ccm N (23°, 755 mm)

C₂₅H₁₅O₅N₃. Ber. C 68,62 H 3,46 N 9,61

Gef. C 68,67 H 3,63 N 9,94.

7-Benzenyluramil.

Eine Lösung von 2 g 1.3-Dibenzoyl-7-benzenyluramil in etwa 50 ccm Aceton wurde mit 10 ccm 2 n Natronlauge in einer flachen Schale auf dem Wasserbade erwärmt, wobei durch stetes Umrühren eine möglichst innige Berührung der beiden Schichten erstrebt wurde. Nach dem Verdunsten des Acetons wurde die nunmehr vorhandene Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der Niederschlag zur Entfernung der Benzoëssäure mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen. Der Rückstand betrug 0,8 g (also 70 % der Theorie).

Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln — mit Ausnahme von Eisessig — so gut wie unlöslich. Aus der Lösung in viel Eisessig schied sich beim Erkalten das Präparat in Prismen ab, deren Kanten oft abgerundet waren; es schmolz bei 314° unter vollständiger Zersetzung und Aufschäumen.

0,1541 g Sbst.: 0,3264 g CO_2 ; 0,0471 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 57,62 H 3,08

Gef. C 57,77 H 3,42.

5-Äthoxy-7-benzoyluramil.

In eine Suspension von 2 g 7-Benzenyluramil in etwa 30 ccm absolutem Alkohol wurde unter zeitweiliger Kühlung mit Wasser etwa 3 Minuten lang ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Die filtrierte Lösung wurde im Exsikkator bis zur Trockne eingeengt und ergab eine Ausbeute von 2,4 g (ber. 2,5 g).

Der Stoff löste sich leicht in Alkohol, weniger in Wasser, Essigester, Aceton, schwer oder gar nicht in Benzol, Äther und Chloroform. Aus Alkohol kristallisierte er in rhombischen Tafeln, die bei 255° unter Zersetzung und Blasenbildung schmolzen.

0,1736 g Sbst.: 0,3421 g CO_2 ; 0,0768 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. C 53,59 H 4,50

Gef. C 53,74 H 4,95.

5-Methoxy-7-benzoyluramil.

Auf analoge Weise ergaben 2 g 7-Benzenyluramil beim Chlorieren in etwa 20 ccm Methylalkohol 2,4 g (ber. 2,45 g) 5-Methoxy-7-benzoyluramil.

Die Substanz löste sich leicht in Alkohol, Essigester, Aceton, Eisessig, weniger in Wasser, gar nicht in Toluol, Chloroform und Äther. Aus Wasser kristallisierte der Stoff in schmalen Prismen mit schief angesetzten Endflächen; er schmolz unter Rotfärbung und starkem Aufschäumen bei 244°.

0,1745 g Subst.: 0,3341 g CO₂; 0,0645 g H₂O.

C₁₂H₁₁O₅N₃. Ber. C 51,97 H 4,00

Gef. C 52,22 H 4,13

Reduktion des 5-Methoxy-7-benzoyluramils.

0,7 g 5-Methoxy-7-benzoyluramil wurden mit 7 g Jodwasserstoff (Dichte 1,96) in der üblichen Weise reduziert. Schon während der Operation schied sich ein Niederschlag ab, der nach dem Absaugen mit heißem Wasser gewaschen und mit Alkohol-Äther getrocknet wurde. Ausbeute 0,3 g (ber. 0,35 g).

Die Substanz erwies sich durch ihren Zersetzungspunkt und ihr sonstiges Verhalten als Uramil.

Abkömmlinge des 1-Methyluramils.

Darstellung von 1-Methyluramil.

Unter Benutzung der von E. Fischer¹⁾ für die Darstellung des 1-Methyluramils aus Methylalloxan gegebenen Vorschrift wurde versucht, das 1-Methyluramil aus Theobromin direkt zu gewinnen, und zwar auf eine ähnliche Weise, wie sie sich im Anschluß an die von C. Matignon vorgeschlagene Methode für die Darstellung des gewöhnlichen Uramils als sehr geeignet erwiesen hatte. Das gelang:

180 g Theobromin wurden in Portionen zu je 30 g mit je 48 g konzentrierter Salzsäure und 75 ccm Wasser versetzt und durch allmähliche Zugabe von 15 g gepulvertem Kaliumchlorat bei einer Temperatur von 50—60° oxydiert²⁾. Zur Entfernung des Chlors wurde durch die Lösung unter Kühlen mit Eis etwa 1½ Stunden lang ein kräftiger Luftstrom gesaugt. Nach dem Filtrieren wurde solange feingepulvertes Ammoniumkarbonat zugegeben, bis kein Kohlendioxyd mehr entwich. Die Lösung wurde nun mit 400 g des oben beschriebenen Ammoniumsulfitbreies (s. Uramildarstellung) etwa sechs Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Der beim Erkalten abgeschiedene Kristallbrei von Methylthionursurem Ammonium und anorganischen Salzen wurde nach 12stündigem Stehen abgesaugt: 220 g. Je 110 g davon wurden mit 400 g konzentrierter, mit Salzsäuregas gesättigter Salzsäure 5 Minuten lang auf siedendem

¹⁾ E. Fischer, B. 30, 3091 (1897).

²⁾ H. Biltz, B. 45, 3674 (1912).

Wasserbade erhitzt, wobei eine vollständige Lösung eintrat. Bei vollständigem Einkochen derselben im Vakuum bei höchstens 60° hinterblieb eine farblose Kristallmasse, die mehrmals mit kaltem Wasser ausgezogen wurde. Dabei blieb das 1-Methyluramil als lockere, weiße Masse zurück: 60 g. Durch Versetzen der Waschwässer mit Alkohol-Äther wurden noch 12 g Methyluramil erhalten. 180 g Theobromin ergeben also 72 g 1-Methyluramil. (Bei einem anderen Versuche wurden aus 120 g Theobromin 47 g Methyluramil erhalten.) Die Ausbeute beträgt also durchschnittlich 45 % der Theorie.

Diese Vorschrift empfiehlt sich durch Bequemlichkeit und gute Ausbeute.

Das 1-Methyluramil färbt sich allmählich, besonders in feuchtem Zustande, rosarot. Es ist schwer löslich in Wasser (Löslichkeit bei Siedetemperatur etwa 1,3), unlöslich in Alkohol. Aus Wasser läßt es sich bequem umkristallisieren, nur muß hierbei möglichst schnell erhitzt und abgekühlt werden, um Zersetzung zu vermeiden. Ein vollkommen farbloses Präparat erhält man, wenn man die heiße violettrote Lösung durch Zusatz von etwas wäßriger schwefliger Säure entfärbt und schnell abkühlt. Das 1-Methyluramil scheidet sich bald in schiefen, sechsseitigen Blättchen ab, die bei etwa 272° unter Schwarzfärbung und starkem Aufschäumen schmelzen.

1-Methylthionursaures Ammonium.

Die gewöhnliche Thionursäure bildet bekanntlich ein Diammoniumsalz, ebenso, wie neuerdings im hiesigen Institute festgestellt wurde, die 1.3-Dimethylthionursäure, von der W. Techow¹⁾ ein Monoammoniumsalz beschrieben hatte. Zur Prüfung, wie sich die Methylthionursäure verhält, stellte ich reines Methylthionursaures Ammonium dar. Dieses entstand bei der oben beschriebenen 1-Methyluramildarstellung als Zwischenprodukt, ließ sich aber aus dem Rohprodukte nicht

¹⁾ W. Techow, B. 27, 3086 (1894).

alkalifrei gewinnen. Deshalb wurde ein reines Methylthionursaures Ammonium aus reinem Methylalloxan hergestellt.

10 g Methylalloxan wurden mit 30 g Ammoniumsulfitbrei 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die anfangs entstandene Lösung schließlich zu einem festen Kristallbrei gestand. Dieser wurde nach dem Erkalten abgesaugt. Die Ausbeute betrug 22 g, ber. 16 g. (Das Präparat war stark mit Ammoniumsulfid verunreinigt.) Zur Reinigung wurde es aus wenig Wasser umkristallisiert und nach dem Absaugen mit ein paar ccm kalten Wassers digeriert, um alle organischen Salze zu entfernen. Die Ausbeute an reinem Material betrug 9 g.

Das Salz kristallisierte in langen, schmalen Prismen, die sich beim Erhitzen allmählich dunkel färbten, ohne zu schmelzen. Es ist äußerst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und färbt sich im Exsikkator über Kali oder Schwefelsäure allmählich schwach rosa.

0,1544 g Sbst.: 0,1238 g CO_2 ; 0,0700 g H_2O .

0,0936 g Sbst.: 21,0 ccm N (20°, 755 mm)

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_5\text{S}$. Ber. C 22,12 H 4,83 N 25,83

Gef. C 21,87 H 5,07 N 25,97.

Also liegt ein kristallwasserfreies Diammoniumsalz vor.

Kaliumsalz des 1-Methyluramils.

1 g reines 1-Methyluramil wurde in 5 ccm 50prozentiger Kalilauge gelöst; die tiefviolette Farbe der Lösung verschwand bald. Auf Zusatz von etwa 30 ccm absolutem Alkohol fiel das Kaliumsalz in feinen, seideglänzenden Prismen aus. Es wurde abgesaugt, mit viel Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet; hierbei färbte es sich schwach violett. Ausbeute: 1,1 g (ber. 1,3 g).

0,2006 g Sbst.: 0,1438 g K_2SO_4

$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3\text{K}_2$ Ber. K 33,53 Gef. K 32,17.

1-Methyluramil bildet also ein Dikaliumsalz.

Eine Lösung von 0,51 g dieses Salzes in etwa 3 ccm Wasser wurde mit etwa 3 ccm verdünnter Salzsäure versetzt. Alsbald fiel 0,23 g = 68 % der berechneten Menge des 1-Methyluramils in feinen Kristallen aus.

Darstellung von 1-Methyluramil-7-karbonsäure-alkylestern.

1-Methyluramil-7-karbonsäureäthylester.

Zu einer Lösung von 5 g 1-Methyluramil in 33 ccm (= 2 Mol) 2 n Natronlauge wurde unter andauerndem Schütteln 6 g Chlorkohlensäureäthylester (ber. 3,4 g für ein Mol) in kleinen Portionen gegeben. Nach etwa einer Stunde wurde das ausgeschiedene Natriumsalz des 1-Methyluramil-7-karbonsäureäthylesters mit konzentrierter Salzsäure zersetzt und gelöst. Aus der sauren Lösung kristallisierte alsbald der Ester aus; Ausbeute 6,3 g (ber. 6,5 g) = 97 %.

Die Substanz löste sich weniger leicht in Wasser, Aceton, Alkohol, sehr wenig in Essigester und gar nicht in Chloroform, Äther und Benzol. Sie kristallisierte aus Wasser in undeutlich ausgebildeten rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 205°.

0,1553 g Subst.: 0,2400 g CO₂; 0,0673 g H₂O.

C₈H₁₁O₅N₃. Ber. C 41,90 H 4,84

Gef. C 42,15 H 4,85.

Ammoniumsalz: Die Lösung von 1 g 1-Methyluramil-7-karbonsäureäthylester in etwa 30 ccm konz. Ammoniaklösung wurde größtenteils über freier Flamme eingekocht und schließlich im Exsikkator bis fast zur Trockne eingengt. Die dabei entstandene Kristallmasse wurde abgesaugt und mit wenigen Tropfen Wasser gewaschen. Ausbeute: 1 g (ber. 1,1 g). Das Salz wurde aus wenig Wasser in langen, schmalen Prismen erhalten,

die bei 256° unter Rotfärbung und Blasenbildung schmolzen.

0,1052 g Subst.: 20,5 ccm N (18°, 760 mm)

$C_8H_{14}O_5N_4$. Ber. N 22,76. Gef. N 22,86.

Methylammoniumsalz: Eine Lösung von 0,5 g reinem 1-Methyluramil-7-karbonsäureäthylester in etwa 30 ccm absolutem Alkohol wurde mit 2 ccm alkoholischer Methyaminlösung in einem verkorkten Kölbchen zwei Tage stehen gelassen. Hierbei schieden sich 0,55 g (ber. 0,55 g) des Methylammoniumsalzes in rechteckigen Blättchen ab, die bei 240° unter Aufschäumen schmolzen. Das Salz wurde direkt analysiert.

0,0983 g Subst.: 18,4 ccm N (19°, 757 mm)

$C_8H_{16}O_5N_4$. Ber. N 21,54. Gef. N 21,79.

Silbersalz: Eine eiskalte Lösung von 1 g Ammoniumsalz des 1-Methyluramil-7-karbonsäureäthylesters in 2 ccm Wasser wurde mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 g Silbernitrat versetzt. Auf Zusatz von 30 ccm gut gekühltem absoluten Alkohol begann sich, besonders gut beim Reiben mit dem Glasstabe, das Silber-
salz als feines, weißes Pulver abzuscheiden. Nach 10 Minuten langem Stehen in Eis wurde es abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Es ist sehr empfindlich gegen Wärme, wodurch es sich dunkler färbt.

0,2750 g Subst.: 0,0876 g Ag.

$C_8H_{10}O_5N_3Ag$ Ber. Ag 32,11 Gef. Ag 31,85.

1-Methyluramil-7-karbonsäuremethylester.

In gleicher Weise ergab eine Lösung von 5 g 1-Methyluramil in 33 ccm 2n Natronlauge mit 5g (ber. 3 g) chlorkohlensaurem Methyl den 1-Methyluramil-7-karbonsäuremethylester und zwar in einer Ausbeute von 6,4 g (ber. 6,8 g). Diese Substanz löste sich ziemlich leicht in Wasser, weniger in Alkohol, Essigester, Aceton, kaum oder gar nicht in Chloroform, Benzol, Äther. Sie kristalli-

sierte aus Wasser in langen, schmalen Blättchen, die bei 232° unter geringer Zersetzung schmolzen.

0,1744 g Sbst.: 0,2505 g CO₂; 0,0698 g H₂O.

C₇H₉O₅N₃. Ber. C 39,05 H 4,22

Gef. C 39,17 H 4,48.

Ammoniumsalz: Aus einer Lösung von 1 g 1-Methyluramil-7-karbonsäuremethylester in etwa 30 ccm konz. Ammoniaklösung wurde auf dieselbe Weise wie beim entsprechenden Salze des Äthylesters 0,9 g (ber. 1,1 g) Ammoniumsalz gewonnen. Aus Wasser fiel es in sechsseitigen, unregelmäßigen Blättchen aus, die bei 255° unter starker Rotfärbung und Aufschäumen schmolzen.

0,0976 g Sbst.: 20,1 ccm N (18°, 755 mm)

C₇H₁₂O₅N₄. Ber. N 24,14. Gef. N 24,00.

Darstellung von 5-Alkoxy-1-methyluramil-7-karbonsäurealkylestern.

5-Äthoxy-1-methyluramil-7-karbonsäureäthylester.

3 g feingepulverter 1-Methyluramil-7-karbonsäureäthylester wurden in 25 ccm absolutem Alkohol suspendiert, und in das Gemisch solange ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet, bis eine fast vollständige Lösung entstand. Nach dem Einengen im Wasserbade und schließlich im Exsikkator wurden 3,5 g (ber. 3,6 g) Rohprodukt gewonnen.

Die Substanz löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Essigester, Essigsäureanhydrid, Aceton, weniger in Chloroform, gar nicht in Äther. Sie kristallisierte in langen, sechsseitigen Prismen, die am Ende durch eine oder mehrere schief aufgesetzte Endflächen verjüngt waren, und schmolz unter Rotfärbung bei 146°.

0,1820 g Sbst.: 0,2938 g CO₂; 0,0928 g H₂O.

C₁₀H₁₅O₆N₃. Ber. C 43,92 H 5,54

Gef. C 44,03 H 5,71.

5-Methoxy-1-methyluramil-7-karbonsäure-methylester.

Auf dieselbe Weise wurde durch Chlorieren von 2 g 1-Methyluramil-7-karbonsäuremethylester in 30 ccm Methylalkohol 2,3 g (ber. 2,3 g) 5-Methoxy-1-methyluramil-7-karbonsäuremethylester gewonnen.

Der Ester war leicht löslich in Alkohol, Essigester, Wasser, Aceton, etwas in Chloroform, wenig oder gar nicht in Äther. Aus Wasser kristallisierte er etwa in der Form der Kupfersulfatkristalle. Er schmolz unter schwacher Rotfärbung bei 212°.

0,1642 g Sbst.: 0,2361 g CO₂; 0,0658 g H₂O.

C₈H₁₁O₆N₃. Ber. C 39,17 H 4,53

Gef. C 39,22 H 4,49.

Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf den 5-Äthoxy-1-methyluramil-7-karbonsäureäthylester.

Ammoniakanolagerungsprodukt.

Eine kalt bereitete Lösung von 2 g 5-Äthoxy-1-methyluramil-7-karbonsäureäthylester in etwa 30 ccm konzentrierter Ammoniaklösung wurde im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bis fast zur Trockne eingeeengt. Die ausgeschiedene Kristallmasse betrug 1,9 g (= 90 %). Die Substanz löste sich weniger leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester, gar nicht in Benzol und Äther. Aus Wasser konnte sie in sechsseitigen unregelmäßigen Tafeln erhalten werden, die unter Aufschäumen bei 198° schmolzen.

0,1563 g Sbst.: 0,2370 g CO₂; 0,0936 g H₂O.

0,0976 g Sbst.: 16,7 ccm N (22°, 755 mm)

C₁₀H₁₈O₆N₄. Ber. C 41,35 H 6,25 N 19,31

Gef. C 41,35 H 6,70 N 19,67.

Derselbe Stoff wurde durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von 5-Äthoxy-1-methyluramil-7-karbon-

säureäthylester mit Ammoniak und Einkochen der Lösung auf dem Wasserbade erhalten.

Der Stoff wurde von Salzsäure nicht angegriffen; selbst nach 10 Minuten langem Kochen mit Salzsäure konnte eine Einwirkung nicht beobachtet werden. Die eingeeengte Lösung ergab das Ammoniakanlagerungsprodukt zurück.

Bei der Behandlung mit Alkalilaugen wurde aus diesem Körper Methylamin frei, das durch die Kristallform des platinchlorwasserstoffsäuren Salzes und dessen Verhalten im polarisierten Lichte identifiziert wurde. Eine quantitative Bestimmung des mit Kalilauge aus dieser Substanz abgespaltenen Methylamins ließ sich nicht ausführen, da es unmöglich war, das Methylamin aus der Kalilauge ohne Erwärmung auszutreiben.

Methylaminanlagerungsprodukt.

Eine Lösung von 2 g 5-Äthoxy-1-methyluramil-7-karbonsäureäthylester in 25 cem absolutem Alkohol wurde mit 4 cem alkoholischer Methylaminlösung (33 %) versetzt und im Exsikkator stark eingeeengt. Es blieb eine etwas klebrige Kristallmasse (2,1 g) zurück, die aus Wasser umkristallisiert wurde und sechsseitige Tafeln vom Schmelzpunkt 190° (Zersetzung) gab. Die Substanz löste sich leicht in Aceton, weniger in Wasser, Alkohol, Essigester, Chloroform, gar nicht in Äther.

0,1542 g Sbst.: 0,2453 g CO₂; 0,1000 g H₂O.

0,0886 g Sbst.: 14,3 cem N (20°, 753 mm)

C₁₁H₂₀O₆N₄. Ber. C 43,39 H 6,63 N 18,42

Gef. C 43,40 H 7,26 N 18,68.

Auch diese Substanz wurde bei der Behandlung mit Salzsäure nicht verändert.

Methyläther des 1-Methyluramil-7-karbonsäureäthylesters.

7 g Silbersalz des 1-Methyluramil-7-karbonsäureäthylesters wurden mit 20 g Jodmethyl etwa 7 Stunden

im geschlossenen Rohre auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Der Bombeninhalt wurde nach dem Verdampfen des Jodmethyls mit absolutem Alkohol herausgespült und mehrmals mit demselben Lösungsmittel ausgekocht. Nach dem völligen Wegdunsten des Alkohols im Vakuum-exsikkator blieben 4 g (ber. 5 g) einer schwach gelbgefärbten Substanz zurück. Durch Umkristallisieren aus wenig Alkohol mit Tierkohle wurde das Präparat in farblosen, kurzen, derben, vierseitigen Prismen gewonnen, die bei 198° zu sintern begannen und bei 206° unter intensiver Rotfärbung schmolzen.

0,1765 g Subst.: 0,2869 g CO_2 ; 0,0889 g H_2O .

0,0895 g Subst.: 13,3 cem N (20° , 761 mm)

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. C 44,43 H 5,39 N 17,29

Gef. C 44,33 H 5,54 N 17,34.

Die Substanz löste sich leicht in Alkohol, Essigester, Aceton, weniger in Wasser und Chloroform, gar nicht in Äther.

Eine Verseifung dieses Methyläthers mit Ammoniak konnte selbst durch etwa 10 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade nicht erreicht werden (vgl. S. 43).

Reduktion des Methyläthers mit Jodwasserstoffsäure.

0,2 g des Methyläthers wurden mit etwa 2 g rauchender Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,96) auf dem Wasserbade unter gelegentlichem Zusatz von etwas Jodphosphonium erhitzt. Aus der farblosen Lösung fielen beim Erkalten nicht ganz 0,1 g (ber. 0,12 g) 1-Methyluramil in langen, schmalen Blättchen aus. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen; an der Luft färbte es sich bald rosa und schmolz bei 262° unter vollständiger Zersetzung und Aufschäumen.

Lebenslauf.

Am 15. April 1889 wurde ich, Josef Franz Kartte, als Sohn des Landwirts Paul Kartte und seiner Ehefrau Florentine, geb. Höhne, katholischer Konfession, zu Niklasdorf, Kreis Grottkau, geboren.

Von 1895 bis 1900 besuchte ich die Volksschule in Würben, Kreis Grottkau, und darauf das Königliche Gymnasium in Neisse OS., welches ich Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Darauf bezog ich die Universität Breslau, um mich dem Studium der Mathematik und der Naturwissenschaften zu widmen. Seit dem Sommersemester 1910 beschäftigte ich mich hauptsächlich mit Chemie. Im Sommersemester 1911 war ich Hilfsassistent in der qualitativen Abteilung des hiesigen chemischen Instituts, bestand im September desselben Jahres mein anorganisches und im Februar des nächsten Jahres mein organisches Verbandsexamen. Am 23. Juli 1913 bestand ich das Rigorosum.

Ich nahm an den Vorlesungen und Seminaren bezw. Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten teil: Arndt, Baumgartner, Biltz, †Bohn, v. Braun, Buchner, †Franz, Hintze, Kabitz, Kneser, Koenigs, Kühnemann, Lummer, Meyer, Pringsheim, Rosanes, Sackur, Schäfer, Sturm, Supan, Volz, Waetzmann.

Allen meinen verehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen ehrerbietigen Dank.